

## 明細書

## 燃料電池発電システム及びその運転方法

## 技術分野

本発明は、燃料電池発電システム及びその運転方法に関し、より詳しくは、可燃性ガスや水分等の残留物質や酸素等を燃料改質装置の内部に残留させることなく確実に除去することが低コストでコンパクトに行うことができる技術に関する。

## 背景技術

燃料電池発電システムは、燃料改質装置及び燃料電池本体から主に構成され、家庭等の分散電源として注目されている。燃料改質装置は、都市ガス等の燃料ガスを水素リッチな改質ガスに変えて、燃料電池本体に供給している。燃料電池本体は、上記改質ガスと空気とを電気化学的に反応させて発電するようになっている。

このような燃料電池発電システムにおいては、作動を即時に停止してしまうと、燃料改質装置等の各所に水素やメタン等の可燃性ガスや水分等が残留してしまい、保守点検等の際に可燃性ガスが外部に漏出したり、水分が触媒に結露して、触媒が劣化するおそれがある。

よって、例えば、特開2001-277137号公報等では、発電停止の際に燃料改質装置内に空気を送給して充填することにより、燃料改質装置内から可燃性ガスや水分等の残留物質を除去することを提案しているが、空気中の酸素が燃料改質装置の触媒（特に、CO変成反応に用いられるCu/Zn系のLTS触媒）等を劣化させてしまう可能性がある。

このため、例えば、特開2001-180908号公報等では、酸素劣化が小さい貴金属系の触媒を上記燃料改質装置に適用することを提案しているが、貴金属系の上記触媒は、Cu/Zn系の上記触媒よりも触媒効率が悪いため（体積比

で約1/5～1/10程度)、燃料改質装置の大型化を招くと共に、全体を均一に加熱することが難しくなってしまう。

そこで、例えば、特開2000-277137号公報等では、燃料ガス又は改質ガスと空気とを燃焼反応させて、窒素及び二酸化炭素が主成分の不活性ガスを製造してタンクに一旦貯蔵しておき、運転停止時にタンクから不活性ガスを取り出して燃料改質装置内に充填することにより、燃料改質装置内から可燃性ガスや水分等の残留物質を除去することを提案している。

また、例えば、特開2000-277138号公報等では、発電用の燃料電池本体とは別の第2の燃料電池本体を新たに備え、改質ガスと空気又は発電用の燃料電池本体から排出される空気とを上記第2の燃料電池本体で電気化学的に反応させて、当該第2の燃料電池本体から排出される低酸素濃度で窒素リッチな排空気を不活性ガスとし、当該不活性ガスを運転停止時に燃料改質装置内に充填することにより、燃料改質装置内から可燃性ガスや水分等の残留物質を除去することを提案している。

しかしながら、上記特開2000-277137号公報等で提案されている上述したような手段では、燃料ガス又は改質ガスと空気とを化学量論的に等しく燃焼反応させなければ、不活性ガス中に酸素又は可燃性ガスが残存してしまうため、当該不活性ガスの製造が現実的に困難であると共に、不活性ガスの貯蔵用のタンクを用意しなければならないため、システムの大型化及びコストアップを生じてしまい、家庭等の分散電源として利用する場合に非常に不利となってしまう。

また、上記特開2000-277138号公報等で提案されている上述したような手段では、改質ガスと空気又は発電用の燃料電池本体から排出される空気とを第2の燃料電池本体で電気化学的に反応させて排出される空気を不活性ガスとして利用することから、上記第2の燃料電池本体で酸素がすべて消費されずに当該不活性ガス中に残存してしまい、完全な不活性ガスを製造することが現実的に困難であると共に、不活性ガスの製造用の燃料電池本体を用意しなければならぬため、システムの大型化及びコストアップを生じてしまい、家庭等の分散電源

として利用する場合に非常に不利となってしまう。

このようなことから、本発明は、可燃性ガスや水分等の残留物質や酸素を燃料電池発電システムの燃料改質装置内に残留させることなく確実に除去することができるコストで簡単かつコンパクトに行うことができる技術を提供することを目的とする。

## 発明の開示

前述した課題を解決するための、第1の発明による燃料電池発電システムは、燃料改質装置と燃料電池本体とを備えた燃料電池発電システムにおいて、前記燃料改質装置の加熱用のバーナから排出されたバーナ排ガス、前記燃料電池本体のカソードから排出される排空気、系外からの空気のうちの少なくとも一種の原ガスを前記燃料改質装置内へ送給する原ガス送給手段と、前記原ガス中の酸素を吸着して当該原ガスから酸素を除去して不活性ガスを生成させる酸化還元可能な酸素吸着剤を具備する不活性ガス生成手段とを備えていることを特徴とする。

第2の発明による燃料電池発電システムは、第1の発明において酸素を吸着した前記酸素吸着剤を還元する吸着剤還元手段を備えていることを特徴とする。

第3の発明による燃料電池発電システムは、第1又は第2の発明において、前記酸素吸着剤が、前記原ガス送給手段、前記燃料改質装置に設けられている改質触媒層とCO変成触媒層との間、前記燃料改質装置内の改質触媒層の上流側、前記燃料改質装置に設けられている改質触媒層中、のうちの少なくとも一箇所に配設されていることを特徴とする。

第4の発明による燃料電池発電システムは、第1から第3の発明のいずれかにおいて、前記酸素吸着剤が、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn) のうちの少なくとも一種からなることを特徴とする。

第5の発明による燃料電池発電システムは、燃料改質装置と燃料電池本体とを備えた燃料電池発電システムにおいて、前記燃料改質装置の加熱用のバーナから

排出されたバーナ排ガス、前記燃料電池本体のカソードから排出される排空気、系外からの空気のうちの少なくとも一種の原ガスを前記燃料改質装置内へ送給する原ガス送給手段と、前記原ガス中の酸素を吸収して当該原ガスから酸素を除去して不活性ガスを生成させる酸素吸収液を具備する不活性ガス生成手段とを備えていることを特徴とする。

第6の発明による燃料電池発電システムは、第5の発明において、前記酸素吸収液が、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液であることを特徴とする。

第7の発明による燃料電池発電システムは、燃料改質装置と燃料電池本体とを備えた燃料電池発電システムにおいて、前記燃料電池本体のアノードから排出されるアノード排ガス、前記燃料改質装置で改質された改質ガスのうちの少なくとも一種の原ガスを送給されて当該原ガス中の二酸化炭素を吸収するアミン水溶液を具備する二酸化炭素回収手段と、前記二酸化炭素回収手段の前記アミン水溶液を加熱することにより当該アミン水溶液から二酸化炭素を離脱させて前記燃料改質装置内へ送給する二酸化炭素送給手段とを具備する不活性ガス生成手段を備えていることを特徴とする。

第8の発明による燃料電池発電システムは、第7の発明において、前記二酸化炭素回収手段で二酸化炭素を回収された前記原ガスを前記燃料改質装置の前記バーナに供給する原ガス再利用手段を備えていることを特徴とする。

第9の発明による燃料電池発電システムは、第7又は第8の発明において、前記燃料改質装置内へ送給される前記二酸化炭素から水分を回収する水分回収手段と、前記水分回収手段で回収された前記水分を前記二酸化炭素回収手段の前記アミン水溶液に戻す水分再利用手段とを備えていることを特徴とする。

また、第10の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第1から第4の発明のいずれかの燃料電池発電システムの運転方法であって、発電運転停止の際に、前記不活性ガス生成手段で不活性ガスを生成して、当該不活性ガスで前記燃料改質装置内に残留する残留物質を除去して不活性ガスページすることを特徴とする。

第11の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第10の発明において、前記燃料改質装置で改質された改質ガス又は前記燃料電池本体のアノードから排出されたアノード排ガスにより、前記不活性ガス生成手段の前記酸素吸着剤を還元して再生処理することを特徴とする。

第12の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第11の発明において、発電運転の際に前記再生処理を行うことを特徴とする。

第13の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第5又は第6の発明の燃料電池発電システムの運転方法であって、発電運転停止の際に、前記不活性ガス生成手段で不活性ガスを生成して、当該不活性ガスで前記燃料改質装置内に残留する残留物質を除去して不活性ガスバージすることを特徴とする。

第14の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第7から第9の発明のいずれかの燃料電池発電システムの運転方法であって、発電運転中に、前記不活性ガス生成手段の前記二酸化炭素回収手段により前記原ガス中の二酸化炭素を回収し、発電運転停止の際に、前記不活性ガス生成手段の前記二酸化炭素送給手段を作動させて、前記アミン水溶液から不活性ガスを発生させることにより、前記燃料改質装置内に残留する残留物質を除去して不活性ガスバージすることを特徴とする。

第15の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第14の発明において、発電運転中に、前記二酸化炭素回収手段で二酸化炭素を回収された前記原ガスを前記燃料改質装置の前記バーナに供給することを特徴とする。

第16の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第14又は第15の発明において、発電運転停止の際に、前記二酸化炭素送給手段により前記燃料改質装置内へ送給される前記二酸化炭素から水分を回収して、当該水分を前記二酸化炭素回収手段の前記アミン水溶液に戻すことを特徴とする。

第17の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第10から第16の発明のいずれかにおいて、前記不活性ガスで前記燃料改質装置内をバージする前に、当該燃料改質装置内の残留物質を水蒸気で除去することを特徴とする。

第18の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第17の発明において、前記燃料改質装置内の残留物を水蒸気で除去した後に、当該燃料改質装置の前記バーナに空気のみを流して当該燃料改質装置を冷却してから、当該燃料改質装置内を不活性ガスでバージすることを特徴とする。

第19の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第17又は第18の発明において、前記燃料改質装置内の残留物を除去する水蒸気が、当該燃料改質装置内の酸化を防止するのに必要十分な量の燃料ガスを混入されたものであることを特徴とする。

第20の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第10から第19の発明のいずれかにおいて、発電運転の開始に際して、前記燃料改質装置の前記バーナのみを作動させて当該燃料改質装置を加熱昇温させ、当該燃料改質装置の昇温途中で、当該記燃料改質装置内の酸化を防止するのに必要十分な量の燃料ガスを混入させた水蒸気を当該燃料改質装置に送給し、当該燃料改質装置の昇温完了後、前記燃料電池本体の作動に応じた必要量で当該燃料ガスを供給して、発電運転を開始することを特徴とする。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による燃料電池発電システムの第1の実施の形態の概略構成図である。

第2図は、酸素吸着及還元の試験装置の例を示す図である。

第3図は、酸素吸着試験時の酸素吸着剤出口ガス中の酸素濃度変化を示す図である。

第4図は、本発明による燃料電池発電システムの第2の実施の形態の概略構成図である。

第5図は、本発明による燃料電池発電システムの第3の実施の形態の概略構成図である。

第6図は、本発明による燃料電池発電システムの第4の実施の形態の概略構成

図である。

第7図は、本発明による燃料電池発電システムの第5の実施の形態の概略構成図である。

第8図は、本発明による燃料電池発電システムの第5の実施の形態の他の例の要部の概略構成図である。

第9図は、本発明による燃料電池発電システムの第5の実施の形態のさらに他の例の要部の概略構成図である。

第10図は、本発明による燃料電池発電システムの第6の実施の形態の概略構成図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明による燃料電池発電システム及びその運転方法の実施の形態を図面を用いて以下に説明するが、本発明は、これらの実施の形態に限定されるものではない。

##### 〈第1の実施の形態：酸素吸着剤使用〉

本発明にかかる燃料電池発電システム及びその運転方法の第1の実施の形態を第1図を用いて説明する。第1図は、燃料電池発電システムの概略構成図である。

本実施の形態にかかる燃料電池発電システムは、第1図に示すように、燃料改質装置60と燃料電池本体4とを備えた燃料電池発電システムにおいて、燃料改質装置60の加熱用のバーナ10から排出されたバーナ排ガス25（原ガス）を燃料改質装置60内へ送給する原ガス送給手段である、弁30a, 32、管路30b, 31、凝縮器34、ポンプ35等と、前記管路30b, 31に配設されてバーナ排ガス25中の酸素を吸着して当該バーナ排ガス25から酸素を除去して不活性ガス40を生成させる酸化還元可能な酸素吸着剤28を具備する不活性ガス生成手段である不活性ガス生成装置5Aとを備えている。

また、本実施の形態にかかる燃料電池発電システムは、酸素を吸着した酸素吸着剤28を還元する吸着剤還元手段であるヒータ33を備えている。

前記燃料改質装置 6 0 は、燃料改質器 1 と、CO 变成触媒器 2 と、PROX 触媒器 3 とを備えている。燃料ガス 6 の改質は、主として、燃料改質器 1 において、燃料ガス 6 と水蒸気とを混合して改質触媒層 7 に流通させ、一般に 500 ~ 700 °C の温度で水蒸気改質反応 ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$ ) を起こさせるこ<sup>ト</sup>により行われる。改質触媒としては、Ru / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等を使用することができる。燃料ガス 6 としては、都市ガスや LPG (液化プロパンガス) 、DME (ジメチルエタノール) 、灯油などが使用される。

燃料ガス 6 は、メイン弁 8 及びサブ弁 9 を介して燃料改質器 1 に供給される。水蒸気改質反応は吸熱反応であるため、燃料改質器 1 には、熱源としてバーナ 10 が設けられている。燃料改質器 1 には、水 11 が弁 12 を介して供給される。水 12 は、バーナ 10 の熱を利用した蒸発器 (図示省略) により水蒸気となる。バーナ 10 には、燃料ガス 6 の一部が弁 13 を介して供給されると共に、空気 14 がポンプ 15 を介して供給される。

CO 变成触媒器 2 は、CO 变成触媒層を用いて CO 变成 (CO シフトともいう) 反応 ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) により水蒸気と一酸化炭素から水素を生成するものであり、燃料改質器 1 で水蒸気改質反応により生成した CO を活用して改質効率を上げるために用いられる。

CO 变成触媒には、比較的高温側 (約 400 °C) で作動する HTS (高温シフト触媒) と比較的低温側 (約 200 °C) で作動する LTS (低温シフト触媒) とがあるが、LTS のみが使用される場合と、HTS と LTS の両方が使用される場合とがある。HTS 触媒としては、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等を使用することができる。LTS 触媒としては、CuO · ZnO 等を使用することができる。

PROX 触媒器 3 は、PROX 触媒層を用いて選択酸化 (PReferable OXidation) 反応 ( $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) により、毒物質である一酸化炭素を二酸化炭素 (炭酸ガス) に変えるものであり、改質ガス 16 中の一酸化炭素濃度を極力下げるために用いられる。PROX 触媒としては、Ru / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使用することができる。また、PROX 反応は、約 100 ~ 150 °C で行われる。

燃料改質器 1、C O 变成触媒器 2 及び P R O X 触媒器 3 を順に通つて燃料ガス 6 から改質された改質ガス 16 は、弁 17 を介して、燃料電池本体 4 のアノード 18 に供給される。燃料電池本体 4 のカソード 19 には、空気 20 がポンプ 21 を介して供給される。

燃料電池本体 4 から排出されるアノード排ガス（使用後の改質ガス）22 は、アノード排ガス路 36 及び弁 38 を介して燃料改質器 1 に戻されて、例えば、バーナ 10 用の燃料として利用される。また、発電負荷の都合により、燃料改質装置 60 で改質されたものの余剰となつてしまふ未使用の改質ガス 23 も、弁 24、アノード排ガス路 36 及び弁 38 を介して燃料改質器 1 に戻されて、例えば、バーナ 10 用の燃料として利用される。

燃料改質器 1 から排氣されるバーナ排ガス 25 及び燃料電池本体 4 から排出されるカソード排空気 26 は、システム排ガス路 27 に排出される。

不活性ガス生成装置 5A は、主として、酸化還元が繰り返し可能な酸素吸着剤 28 で構成される。本実施の形態における酸素吸着剤 28 は、燃料改質器 1 と C O 变成触媒器 2 及び P R O X 触媒器 3 を含む燃料改質装置 60 の外部に設置されている。酸素吸着剤 28 は、適宜な容器に充填されている。酸素吸着剤 28 の容器入口には、バーナ排ガス路 29 から弁 30a 及び管路 30b を介してバーナ排ガス 25 の一部または全量が供給される。酸素吸着剤 28 の容器出口は、管路 31 及び弁 32 を介して燃料改質器 1 に接続されている。

酸素吸着剤 28 には、電気等によるヒータ 33 が付設されている。弁 30a と酸素吸着剤 28 の容器入口との間の管路 30b には、凝縮器 34 とポンプ 35 とが順に接続されている。また、管路 30b の凝縮器 34 の上流側には、アノード排ガス路 36 の前記弁 38 の下流側から使用後の改質ガス 22 又は未使用の改質ガス 23 を供給可能にする弁 37a 及び管路 37b が接続している。

また、アノード排ガス路 36 には、前記弁 38 の上流側から使用後の改質ガス 22 や未使用の改質ガス 23 をシステム排ガス路 27 に排出する弁 39a 及び管路 39b が接続している。

酸素吸着剤28としては、酸化還元が可能なものであれば何れでも使用可能であり、例えば、Cr(クロム)、Mn(マンガン)、Fe(鉄)、Co(コバルト)、Ni(ニッケル)、Cu(銅)、Zn(亜鉛)のうちのいずれか一種(好ましくは金属銅(Cu))を使用することができる。または、これらCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znの二種以上を組み合わせたもの(例えばCu/Zn混合物)を使用することができる。

また、CuやCu/Znの他、LTS触媒と類似の物質も使用することができる。Cu/Zn混合物などのLTS触媒は、酸化還元を繰り返すとCO変成機能が劣化するものの、酸化還元機能自体は劣化しない。酸素吸着剤28は、その形状を特に限定されることがないが、例えば、ペレット形状やハニカム形状であると好ましい。

酸素吸着剤28としてCuを用いた場合、 $Cu + 1/2 O_2 \rightarrow CuO$ なる酸化反応により、バーナ排ガス25から酸素が吸着されて除去される。この酸素除去処理は、100°C以上、好ましくは150°C~700°C、より好ましくは200°C~400°Cで行う。酸素吸着剤28を100°C以上にすることにより、バーナ排ガス25中から酸素を容易に除去することができる。

なお、酸素吸着剤28としてCuを用いた場合、 $CuO + H_2 \text{雰囲気} \rightarrow Cu$ なる還元反応により、CuOがCuに還元される。この還元再生処理は、100°C以上、好ましくは150°C~700°C、より好ましくは200°C~400°Cで行う。酸素を吸着した酸素吸着剤28を100°C以上にすることにより、酸素吸着剤28を容易に再生することができる。

このような本実施の形態にかかる燃料電池発電システムを作動(発電運転の開始)する場合には、以下のように操作する。

(1) まず、燃料改質器1を空焚きして加熱昇温させる。つまり、弁13を開き、ポンプ15を作動させて、燃料改質器1のバーナ10のみを動作させる。メイン弁8、サブ弁9、弁12、弁30a及び弁32は閉じ、凝縮器34及びポンプ35は停止しておく。このときの弁17、弁24、弁37a、弁38、弁39aの

開閉及びポンプ 2 1 の作動の有無は特に問わないが、ここでは弁 1 7、2 4、3 7 a、3 8、3 9 a も閉じ、ポンプ 2 1 も停止しておくものとする。

(2) 燃料改質器 1 の昇温途中は、弁 1 2 を開いて水蒸気を燃料改質器 1 内に流し、燃料改質器 1 の昇温を促進する。その際、水蒸気で燃料改質器 1 内が酸化されるのを防止するため、サブ弁 9 を開き、燃料改質器 1 内の酸化を防止するのに必要十分に足りるだけの微量の燃料ガス 6 を水蒸気に混入させる。また、弁 1 7 と弁 3 9 a を開き、水蒸気をアノード排ガス路 3 6 からシステム排ガス路 2 7 に排出する。

(3) 燃料改質器 1 の昇温が完了したら、メイン弁 8 を開き、定常運転を行う。言い換れば、燃料電池本体 4 の発電作動に応じた必要量の燃料ガス 6 を燃料改質器 1 に供給する。その際、ポンプ 2 1 を作動させ、弁 3 8 を開き、弁 3 9 a を閉じる。弁 2 4 は、余剰の改質ガス 2 3 が生じる場合に必要に応じて開かれる。サブ弁 9 は、開いたままでよいし、閉じてもよい。

(4) なお、発電運転の開始当初、燃料改質装置 6 0 が所定の温度にまで到達せずに、改質ガス 1 6 中の CO 濃度が 1 0 p p m 以下になっていないときは、アノード排ガス路 3 6 をバイパスさせて、バーナ 1 0 の燃焼に利用する。

他方、本実施の形態にかかる燃料電池発電システムの作動を停止する場合には、以下のように操作する。

(1) まず、水蒸気によるシステム内のページを数分間行う。そのために、バーナ 1 0 を作動させたまま、つまり、弁 1 3 を開き、ポンプ 1 5 を作動させたまま、メイン弁 8 を閉じ、ポンプ 2 1 を停止して、燃料改質器 1 に水蒸気のみ流す。

その際、弁 3 8 を閉じ、弁 3 9 a を開いて、水蒸気を燃料電池本体 4 のアノード 1 8 からシステム排ガス路 2 7 に排出する。これにより、燃料改質器 1、CO 变成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池本体 4 内の残留物質は、水蒸気により綺麗に洗い流されて除去される。また、燃料改質装置 6 0 内の酸化を防止するのに必要十分に足りるだけの微量の燃料ガス 6 を水蒸気にサブ弁 9 を開いて混入させる。弁 2 4 は、好ましくは閉じておく。

(2) 水蒸気によるシステム内のページ中に燃料改質器 1 を降温（例えば 500 °Cまで）させる。

(3) 燃料改質器 1 が降温したら、水蒸気によるページを終了する。つまり、サブ弁 9 及び弁 12 を閉じる。

(4) 次に、水蒸気によるページのためにシステム内に残留した水分等の残留物質を不活性ガス 40 により除去する。このため、弁 30a を開いてバーナ排ガス 25 の一部を酸素吸着剤 28 に送給して、バーナ排ガス 25 中の酸素を酸素吸着剤 28 で吸着して取り除く。これにより、酸素を取り除かれた不活性ガス 40 が生成される。

不活性ガス 40 でシステム内のページを行うため、弁 32 を開く。不活性ガス 40 は、燃料改質器 1 から、CO 变成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池本体 4 を流れ、アノード 18 から弁 39a を介してシステム排ガス路 27 に排出される。これにより、燃料改質器 1、CO 变成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池本体 4 に残留した水分等の残留物質は、綺麗に除去される。

不活性ガス 40 の生成に際し、凝縮器 34 を作動させ、バーナ排ガス 25 を凝縮器 34 に通して冷却することで当該バーナ排ガス 25 中の水分を除去している。これにより、乾燥した不活性ガス 40 が得られる。また、ポンプ 35 を作動させ、不活性ガス 40 の風量を上げている。なお、燃料電池本体 4 を加湿保管する場合には、不活性ガス 40 を燃料電池本体 4 内に流通させることなくバイパスさせてよい。

(5) 不活性ガス 40 によるシステム内のページが終了したら、バーナ 10 を停止し、システムを自然冷却する。また、弁 30a 及び弁 32 を閉じ、凝縮器 34 及びポンプ 35 を停止する。

酸素を吸着した酸素吸着剤 28 は、酸素吸着機能が次第に飽和してしまう。このため、システム内の不活性ガス 40 による次回のページ時までに酸素吸着剤 28 を水素ガス雰囲気で還元して再生しておく。

本実施の形態では、システムの次回の運転中、言い換えれば、次回の発電運転

の際に（改質ガス23を発生させている発電運転開始前の状態も含む）、弁37aを開いて、使用後の改質ガス22又は未使用の改質ガス23を弁37a及び管路37bを介して酸素吸着剤28に送給することにより、当該酸素吸着剤28を還元させる。その際、ヒータ33を作動させて（100°C以上）酸素吸着剤28を昇温させることにより（Cuの場合約200°C）還元効率を上げている。

還元終了後、ヒータ33を停止する。また、凝縮器34を作動させて、上記改質ガス22、23中の水分を除去し、還元効率を上げている。また、ポンプ35を作動させて、上記改質ガス22、23の風量を上げている。酸素吸着剤28の再生に使用した後の上記改質ガス22、23は、弁32を開いて改質触媒層7に戻すとよいが、適宜な経路によりバーナ10に供給することも可能である。

バーナ10は、バーナ排ガス25が約2%の酸素を含むように一般に調整される。ここで、例えば、システムの内容積が数リットルと仮定し、その数倍、例えば10リットルの不活性ガス40でシステム内のページを行う場合を考える。今、約2%の酸素をバーナ排ガス25から除去し、得られた不活性ガス40を約10リットル/分の流量で1分間流す場合を考えると、約0.01モル（=10リットル×0.02/22.4）の酸素吸着が必要である。従って、酸素吸着剤28としてCuを用いる場合、約1.3gのCuが必要となる。

#### 《試験例》

第2図に示すような試験装置を用いて、以下の表1に示す試験条件により酸素吸着試験を行った。第2図に示した試験装置においては、酸素吸着剤28をCu/Zn混合物とし、Cu/Zn混合物を容器に20cc充填し、酸素吸着時のガスAと還元時のガスBとを酸素吸着剤28に切り換えて導入し、酸素吸着剤28の出口にO<sub>2</sub>計（酸素濃度センサ）を取り付けて酸素濃度を計測するようにしている。

本試験は、第2図に示した試験装置により、吸着温度100°C、200°C、300°Cで酸素吸着試験を行い、酸素吸着剤28の入口での酸素吸着時のガスAをバーナ排ガス25に模擬した組成（O<sub>2</sub>：2%、CO<sub>2</sub>：10%、H<sub>2</sub>O：3%、

残り  $N_2$  ) とした。酸素吸着剤 28 でのガスの滞留時間は、SV 値 5,000 (  $1/h$  ) の条件を主体に行い、吸着温度による影響を確認した。

その結果を下記の表 2 に示す。また、酸素吸着試験時の酸素吸着剤 28 の出口のガス中の酸素濃度変化を第 3 図に示す。第 3 図中、縦軸は酸素濃度 (%) 、横軸は時間 (分) であり、ガス流量は 600 リットル、SV 値は 5000 ( $1/h$  ) に固定し、吸着温度を 100°C、200°C、300°C の 3 種類に選定している。

{表 1 }

ガス種	試験区分	吸着剤温度 (°C)	ガス流量 (L/h)	SV 値 (1/h)	ガス組成
A	酸素吸着試験	100	100	5000	$O_2$ : 2 %
		200	600	30000	$CO_2$ : 10 %
		300			$H_2O$ : 3 %
B	還元試験	200	600	30000	$H_2$ : 3 %
					$N_2$ : 残り

{表 2 }

試験回数	1	2	3
SV 値 (1/h)	5000	5000	5000
酸素吸着温度 (°C)	300	200	100
酸素吸着量 (L)	1.62	1.18	0.71
酸素吸着時の 最低酸素濃度 (%)	0 (32 分間)	0 (24 分間)	0 (14 分間)

表 2 及び第 3 図からわかるように、吸着温度 100°C では、酸素吸着剤 28 の出口でのガス中の酸素濃度がゼロである時間が 14 分間、吸着温度 200°C では、酸素吸着剤 28 の出口でのガス中の酸素濃度がゼロである時間が 24 分間、吸着温度 300°C では、酸素吸着剤 28 の出口でのガス中の酸素濃度がゼロである時間が 32 分間継続した。

よって、酸素吸着剤28にバーナ排ガス25を加えてバーナ排ガス25から酸素を取り除いて不活性ガス40を生成し、この不活性ガス40をシステムのページに用いることに何ら問題がないことが確認できた。

以上説明したような本実施の形態にかかる燃料電池発電システム及びその運転方法によれば、以下のような効果を得ることができる。

(1) バーナ排ガス25中の酸素を酸素吸着剤28で取り除くので、従来に比べて酸素が少ない(実質的にゼロ)不活性ガス40を生成できる。

(2) 不活性ガス40を生成させながらシステム内にページを行うので、従来のような不活性ガス40の貯蔵用のタンクが不要となり、従来に比べて省スペース化及び低コスト化が可能である。

(3) 水蒸気でページを行った後に不活性ガス40でページすることにより、ページが短時間で済み、また、不活性ガス40の使用量が少なくて済み、酸素吸着剤28も少ない量で済ますことができるので、ランニングコストの低減を図ることができる。

(4) 酸素を吸着した酸素吸着剤28を還元することにより、酸素吸着剤28を再生することができるので、ランニングコストの低減及び保守点検等の容易化を図ることができる。

(5) 使用後の改質ガス22や未使用の改質ガス23により酸素吸着剤28を還元して再生することができるので、還元剤を新たに用意する必要がなく、ランニングコストの低減を図ることができる。

(6) 運転開始時や水蒸気によるページの際に、改質対象の燃料ガス6を水蒸気に微量混入させるようにしたので、水蒸気によるシステム内の酸化を防止することができる。

なお、本実施の形態では、ヒータ33を用いて酸素吸着剤28を加熱するようにしたが、例えば、酸素吸着剤28を燃料改質装置60に隣接(例えば断熱材の内側等)させることにより、燃料改質装置60の熱を利用して酸素吸着剤28を適正な温度に保持するようにすることも可能である。

## 〈第2の実施の形態：酸素吸収液使用〉

本発明にかかる燃料電池発電システム及びその運転方法の第2の実施の形態を第4図を用いて説明する。第4図は、燃料電池発電システムの概略構成図である。ただし、前述した第1の実施の形態の場合と同様な部分については、前述した第1の実施の形態の説明で用いた符号と同一の符号を用いることにより、重複する説明を省略する。

本実施の形態にかかる燃料電池発電システムは、第4図に示すように、燃料改質装置60と燃料電池本体4とを備えた燃料電池発電システムにおいて、燃料改質装置60の加熱用のバーナ10から排出されたバーナ排ガス25（原ガス）を燃料改質装置60内へ送給する原ガス送給手段である、弁30a、32、管路30b、31、凝縮器34、ポンプ35等と、前記管路30b、31に配設されてバーナ排ガス25中の酸素を吸収して当該バーナ排ガス25から酸素を除去して不活性ガス40を生成させる酸素吸収液41を具備する不活性ガス生成手段である不活性ガス生成装置5Bとを備えている。

上記不活性ガス生成装置5Bは、主として、酸素吸収液41で構成される。酸素吸収液41は、タンク（容器）42内に充填されている。タンク42の入口には、バーナ排ガス路29から弁30a及び管路30bを介してバーナ排ガス25の一部または全量が供給される。タンク42の出口は、管路31及び弁32を介して燃料改質器1に接続されている。

前記酸素吸収液41としては、酸素吸収機能を有する液体であれば何れでも使用可能であり、例えば、亜硫酸ナトリウム溶液（Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>）等が挙げられる。この亜硫酸ナトリウムを使用した場合、 $Na_2SO_3 + 1/2 O_2 \rightarrow Na_2SO_4$ なる酸化反応により、バーナ排ガス25から酸素が吸収されて除去される。

つまり、本実施の形態にかかる燃料電池発電システムは、前述した第1の実施の形態にかかる燃料電池発電システム（第1図）において、酸素吸着剤28に代えて酸素吸収液41を利用した不活性ガス生成装置5Bを適用すると共に、ヒータ33、弁37a及び管路37bを省略したものなのである。

このような本実施の形態にかかる燃料電池発電システムを作動する場合には、前述した第1の実施の形態の場合と同様にして操作する。

他方、本実施の形態にかかる燃料電池発電システムの作動を停止する場合には、以下のように操作する。

(1) 前述した第1の実施の形態の場合と同様に操作して水蒸気によるページを終えたら、水蒸気によるページのためにシステム内に残留した水分等の残留物質を不活性ガス40により除去する。このため、弁30aを開いてバーナ排ガス25の一部を酸素吸收液41内に通気して、バーナ排ガス25中の酸素を酸素吸收液41で吸収して取り除く。これにより、酸素を取り除かれた不活性ガス40が容器42の気相部（液上空間）に生成される。

不活性ガス40でシステム内のページを行うため、弁32を開く。不活性ガス40は、燃料改質器1から、CO変成触媒器2、PROX触媒器3及び燃料電池本体4を流れ、アノード18から弁39aを介してシステム排ガス路27に排出される。これにより、燃料改質器1、CO変成触媒器2、PROX触媒器3及び燃料電池本体4に残留した水分等の残留物質は、綺麗に除去される。

不活性ガス40の生成に際し、凝縮器34を作動させ、バーナ排ガス25を凝縮器34に通して冷却することで水分を除去している。これにより、乾燥した不活性ガス40が得られる。また、ポンプ35を作動させ、不活性ガス40の風量を上げている。

(2) 不活性ガス40によるシステム内のページが終了したら、前述した第1の実施の形態の場合と同様に、バーナ10を停止し、システムを自然冷却する。また、弁30a及び弁32を閉じ、凝縮器34及びポンプ35を停止する。

酸素を吸収した酸素吸收液41は、酸素吸収能が次第に飽和してしまう。このため、酸素吸收液41の酸素吸収能が飽和に近づいた時点を見計らって、次のページ時までに新しい酸素吸收液41と交換しておく。例えば、約1年または数年毎といった定期的な間隔ごとに交換する。

一例として、第1の実施の形態の場合と同様に、バーナ排ガス25から約2%

の酸素を除去し、得られた不活性ガス40を約10リットル/分の流量で1分間流す場合を考えると、1回のページ当たり約0.01モル(=10リットル×0.02/22.4)の酸素吸収が必要である。例えば、システムを1日当たり1回停止すると、365回/年となり、1年間の必要酸素吸収量は3.65モル(=0.01モル×365)となる。

よって、酸素吸収液41として亜硫酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)を使用する場合、1年間で必要な亜硫酸ナトリウム(126g/モル)の量は、酸素の2倍であり、7.3モル(約920g)となる。そして、20wt%の水溶液とすると、約4.6リットルの酸素吸収液41が必要となる。また、酸素吸収液41のタンク42は、約6~10リットルの容量が必要になる。

したがって、本実施の形態にかかる燃料電池発電システム及びその運転方法によれば、前述した第1の実施の形態の場合と同様な効果を得ることができる。

### 〈第3の実施の形態：アミン液使用〉

本発明にかかる燃料電池発電システム及びその運転方法の第3の実施の形態を第5図を用いて説明する。第5図は、燃料電池発電システムの概略構成図である。ただし、前述した第1の実施の形態の場合と同様な部分については、前述した第1の実施の形態の説明で用いた符号と同一の符号を用いることにより、重複する説明を省略する。

本実施の形態にかかる燃料電池発電システムは、第5図に示すように、燃料改質装置60と燃料電池本体4とを備えた燃料電池発電システムにおいて、燃料電池本体4のアノード18から排出されるアノード排ガス22を送給されて当該アノード排ガス22中の二酸化炭素を吸収するアミン水溶液43を具備する二酸化炭素回収手段である、弁37a, 37c、管路37b、ポンプ35、タンク42等と、上記二酸化炭素回収手段のアミン水溶液43を加熱することにより当該アミン水溶液43から二酸化炭素を離脱させて燃料改質装置60内へ送給する二酸化炭素送給手段である、弁44, 32、管路31、ヒータ33等とを具備する不活性ガス生成手段である不活性ガス生成装置5Cを備えている。

また、本実施の形態にかかる燃料電池発電システムは、上記二酸化炭素回収手段で二酸化炭素を回収された上記アノード排ガス22を燃料改質装置60のバナ10に供給する原ガス再利用手段である、弁45a、管路45b等を備えている。

さらに、本実施の形態にかかる燃料電池発電システムは、燃料改質装置60内へ送給される二酸化炭素から水分を回収する水分回収手段である凝縮器34と、前記凝縮器34で回収された水分を上記アミン水溶液43に戻す水分再利用手段である管路46等とを備えている。

不活性ガス生成装置5Cは、主として、アミン水溶液43及びヒータ33で構成される。アミン水溶液43は、タンク42内に充填されている。タンク42の入口には、アノード排ガス路36の前記弁38及び前記弁39aの間から弁37a、管路37b、弁37c及びポンプ35を介して上記アノード排ガス22の一部が供給される。ヒータ33は、交流電源(AC)で作動するものが適用される。

タンク42内の気相部(液上空間)は、管路31及び弁32を介して燃料改質器1に接続されている。管路31には、圧力調整弁44と凝縮器34が順に接続されている。さらに、タンク42の気相部は、弁45a及び管路45bを介してアノード排ガス路36の前記弁38の下流側に接続されている。

上記アミンとしては、一級アミンなど、各種のアミンなどが使用される。一級アミンを用いる場合、 $2 \text{RNH}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{RNH}_3)^+ + (\text{RNHCOO})^-$ という炭酸ガス吸収反応が、大気圧下、常温～50°Cの条件で起こる。他方、0.8 kg/cm<sup>2</sup>の気圧下、120°C前後の温度条件となると、 $(\text{RNH}_3)^+ + (\text{RNHCOO})^- \rightarrow 2 \text{RNH}_2 + \text{CO}_2$ という炭酸ガス放散反応が起こる。

つまり、本実施の形態にかかる燃料電池発電システムは、前述した第1の実施の形態にかかる燃料電池発電システム(第1図)において、酸素吸着剤28に代えてアミン水溶液43を利用した不活性ガス生成装置5Cを適用し、当該不活性ガス生成装置5Cの下流側に凝縮器34を設置すると共に、弁37c、圧力調整弁44、弁45a及び管路45bを新たに追加する一方、弁30a及び管路30

を省略したものなのである。

このような本実施の形態にかかる燃料電池発電システムを作動する場合には、前述した第1の実施の形態の場合と同様にして操作する。

そして、本実施の形態にかかる燃料電池発電システムの運転中は、以下のような操作を行う。

(1) 弁37a及び弁37cを開き、ポンプ35を作動させて、アノード排ガス22の一部または全部をアミン水溶液43内に通気し、炭酸ガス吸収反応により、アミン水溶液43に二酸化炭素(炭酸ガス)を吸収させる。このとき、弁45aを開いておき、二酸化炭素を回収されたアノード排ガス22、すなわち、アミン水溶液43に吸収されなかったガス(窒素や水素、CH4、未吸収の二酸化炭素等)をアノード排ガス路36に前記管路45bを介してバーナ10に供給し、バーナ10の燃焼に使用する。

(2) アミン水溶液43に必要量の二酸化炭素を吸収させたら、弁37a、弁37c及び弁45aを閉じておく。

(3) なお、アノード排ガス22は、約50%の二酸化炭素を含んでいるので、アミン水溶液43に二酸化炭素を吸収させる供給源として好適であるが、余剰となつた未使用の改質ガス23も二酸化炭素を含んでいるので、当該改質ガス23をアミン水溶液43内に通気して二酸化炭素を吸収させることも可能である。

他方、本実施の形態にかかる燃料電池発電システムの作動を停止する場合には、以下のように操作する。

(1) 前述した第1の実施の形態の場合と同様に操作して水蒸気によるページを終えたら、不活性ガス40によるページに先立つて、まず、弁13を閉じてバーナ10に空気のみ流して、燃料改質器1を500°C以下まで冷却し、その後、ポンプ15を停止する。

(2) 次に、ヒータ33を作動させて、二酸化炭素を吸収しているアミン水溶液43を加熱する。アミン水溶液43が120°Cまで昇温し、タンク42内の蒸気圧が0.8kg/cm<sup>2</sup>となると、炭酸ガス放散反応が起こる。これにより、ア

ミン水溶液43から二酸化炭素が発生し、不活性ガス40が生成する。

(3) 弁32を開き、加熱によって放出された二酸化炭素ガスを燃料改質器1の改質触媒層7に通気してページを行う。不活性ガス(二酸化炭素)40は、燃料改質器1、CO変成触媒器2、PROX触媒器3及び燃料電池本体4のアノード18を流れて、弁39aを介してシステム排ガス路27に排出される。これにより、燃料改質器1、CO変成触媒器2、PROX触媒器3及び燃料電池本体4に残留した水分等の残留物質は、綺麗に除去される。

(4) このとき、0.8 kg/cm<sup>2</sup>で二酸化炭素ガスを放出させるように圧力調整弁44で圧力を調整しておく。

(5) また、システム内をページする不活性ガス(二酸化炭素)40中の水分を回収するため、凝縮器34を作動させ、放出された二酸化炭素ガスを冷却して水分を分離すると共に、分離した水分を容器43に管路46を介して戻し、当該水分を再利用する。この水分の回収により、乾燥した二酸化炭素ガスが得られる。

(6) 不活性ガス(二酸化炭素)40によるシステム内のページを終えたら、システム全体を停止する。すなわち、ヒータ33及び凝縮器34を停止し、弁32を閉じる。

ここで、アミンの必要量について述べる。一例として、1回のページ当たりに必要な二酸化炭素ガスの放出量を1モル(22.4リットル)と仮定する。この場合、1回当たり1モルの二酸化炭素ガスを吸収するのに必要なアミン量は、アミン種をMEA(分子量61)とすると、2モル(122g)となる。50wt%の水溶液とすると、約250ミリリットルのアミン水溶液が必要となる。ここで、気相部を含んで容器42の容量を600ミリリットルとすると、容器42は、直径50mm、高さ300mmのサイズとなり、液面の高さが約130mmとなる。

したがって、本実施の形態にかかる燃料電池発電システム及びその運転方法によれば、前述した第1の実施の形態の場合と同様な効果を得ることができるのはもちろんのこと、さらに以下のようない効果を得ることができる。

(1) アミン水溶液43による二酸化炭素の吸収や放散は、半永久的な耐久性を有するので、ランニングコストの低減及び保守点検等の容易化を図ることができる。

(2) アミン水溶液43に通したガスをアミン水溶液43に通さなかった残りのアノード排ガス22に戻すことにより、バーナ10の燃焼に再利用することができるので、ランニングコストの低減を図ることができる。

(3) アミン水溶液43から取り出した二酸化炭素中の水分を回収して、アミン水溶液43に戻すようにしたので、アミン水溶液43に外部から水分を補給する必要がなく、ランニングコストの低減及び保守点検等の容易化を図ることができる。

(4) 水蒸気によるページの終了後から不活性ガス（二酸化炭素）40によるページの開始までの間にバーナ10に空気のみ流して、燃料改質器1の温度を水蒸気によるページ終了時の温度よりも下げるようにならうとしたので、不活性ガス（二酸化炭素）40によるページを好適に行うことができる。

なお、アノード排ガス22に代えて、例えば、余剰となった未使用の改質ガス23を使用しても本実施の形態の場合と同様な効果を得ることができる。

#### 〈第4の実施の形態：酸素吸着剤の燃料改質装置内設置〉

本発明にかかる燃料電池発電システム及びその運転方法の第4の実施の形態を第6図を用いて説明する。第6図は、燃料電池発電システムの概略構成図である。ただし、前述した第1の実施の形態の場合と同様な部分については、前述した第1の実施の形態の説明で用いた符号と同一の符号を用いることにより、重複する説明を省略する。

本実施の形態にかかる燃料電池発電システムは、第1の実施の形態にかかる燃料電池発電システム（第1図）において、酸素吸着剤28の設置場所を変更すると共に、ヒータ33、弁37a及び管路37bを省略したものである。

具体的には、酸化還元が繰り返し可能な酸素吸着剤28は、本実施の形態では、燃料改質器1とCO変成触媒器2とPROX触媒器3とを含む燃料改質装置60

内において、燃料改質器 1 と CO 变成触媒器 2 との間、言い換えれば、改質触媒層 7 と CO 变成触媒層との間に設置され、適宜な容器に充填されている。当該酸素吸着剤 28 の容器の入口は、燃料改質器 1 に接続され、当該酸素吸着剤 28 の容器の出口は、CO 变成触媒器 2 に接続されている。

バーナ排ガス路 29 は、弁 30a、管路 30b、凝縮器 34、ポンプ 35、管路 31 及び弁 32 を介して、燃料改質器 1 の改質触媒層 7 に接続されている。

つまり、前述した第 1 の実施の形態（第 1 図）では、燃料改質装置 60 の外部（原ガス送給手段）に酸素吸着剤 28 を設置したが、本実施の形態では、燃料改質装置 60 の内部（改質触媒層 7 と CO 变成触媒層との間）に酸素吸着剤 28 を設置したのである。

よって、ページ時には、弁 30a 及び弁 32 を開くことにより、バーナ排ガス 25 の一部または全量がバーナ排ガス路 29 から、弁 30a、管路 30b、凝縮器 34、ポンプ 35、管路 31 及び弁 32 を介して燃料改質器 1 の改質触媒層 7 に取り込まれ、この改質触媒層 7 を経て、容器入口から酸素吸着剤 28 に加えられる。バーナ排ガス 25 は、その中の酸素を酸素吸着剤 28 で吸着除去されることによって不活性ガス 40 となり、CO 变成触媒器 2、PROX触媒器 4 及び燃料電池本体 4 に順に送られる。

なお、改質運転時には、弁 30a 及び弁 32 は閉じられ、改質触媒層 7 で生成した改質ガス 16 は、容器入口から酸素吸着剤 28 に加えられ、この酸素吸着剤 28 を経て、CO 变成触媒器 2 に与えられる。

ところで、ページ時には、酸素を含有するバーナ排ガス 25 が改質触媒層 7 に流通する。このため、CO 变成反応に用いられる LTS触媒等の CO 变成触媒とは異なり、酸素によって劣化することのない耐酸化性触媒である Ru 等の貴金属触媒を改質触媒層 7 に用いる必要がある。

また、酸素によって劣化することがない改質触媒層 7 と、酸素によって劣化しやすい CO 变成触媒層との間に酸素吸着剤 28 を配設しているので、CO 变成触媒層には酸素が除去された不活性ガス 40 が流通することとなり、CO 变成触媒

を劣化させることがない。

さらに、酸素吸着剤28は、改質運転時に、改質触媒層7からの改質ガス16が流通することにより還元される。その際、前述した第1の実施の形態で述べた試験結果から、酸素吸着剤28の酸素吸着温度及び酸素離脱温度が200°C~300°Cであることから、CO変成触媒層の前流（上流）側のガス温度を約250°C前後に操作することにより、酸素吸着剤28を加熱するための電気ヒータ（第1図の符号33参照）等が不要となる。

このような本実施の形態にかかる燃料電池発電システムの作動を停止する場合には、以下のように操作する。

（1）前述した第1の実施の形態の場合と同様に操作して水蒸気によるページを終えたら、水蒸気によるページのためにシステム内に残留した水分等の残留物質をバーナ排ガス25及び不活性ガス40により除去する。そのために、弁30a及び弁32を開いてバーナ排ガス25の一部または全部を燃料改質器1に流す。これにより、燃料改質器1がバーナ排ガス25でページされ、燃料改質器1に残留した水分等の残留物質が綺麗に除去される。

前述したように、改質触媒層7は、バーナ排ガス25でページしても問題ない。酸素吸着剤28は、改質触媒層7を通ったバーナ排ガス25中の酸素を吸着して取り除く。つまり、酸素によって劣化しやすいCO変成触媒層の前で、酸素吸着剤28によりバーナ排ガス25から酸素を除去している。これによって酸素が取り除かれた不活性ガス40が、CO変成触媒器2、PROX触媒器3及び燃料電池本体4のアノード18を流れ、弁39aを介してシステム排ガス路27に排出される。このため、CO変成触媒器2、PROX触媒器3及び燃料電池本体4に残留した水分等の残留物質を綺麗に除去することができる。

（2）バーナ排ガス25及びそれから生成した不活性ガス40によるページが終了したら、バーナ10を停止し、システムを自然冷却する。また、弁30a及び弁32を閉じ、凝縮器34及びポンプ35を停止する。

酸素を吸着した酸素吸着剤28は、本例では、システムの次回の運転中、言い

換えれば次回の改質運転時に、燃料改質器 1 からの改質ガス 1 6 が酸素吸着剤 2 8 に加わることにより自動的に還元される。

したがって、本実施の形態にかかる燃料電池発電システム及びその運転方法によれば、前述した第 1 の実施の形態の場合と同様な効果を得ることができるのはもちろんのこと、さらに以下のようない効果を得ることができる。

(1) 電気ヒータ 3 3 等が不要となるので、イニシャルコストの低減を図ることができる。

(2) 酸素吸着剤 2 8 を燃料改質器 1 からの改質ガス 1 6 で還元するので、特別な還元剤が不要である。

なお、酸素吸着剤 2 8 の酸化還元反応によって発生する熱が、燃料改質装置 6 0 内の触媒、特に、LTS 触媒に悪影響を与えることがある。これを防止するために、酸素吸着剤 2 8 と CO 変成触媒器 2 の間に、真空断熱等の断熱層または熱交換部を設けることが好ましい。

#### 〈第 5 の実施の形態：酸素吸着剤の燃料改質装置内設置〉

本発明にかかる燃料電池発電システム及びその運転方法の第 5 の実施の形態を第 7 図を用いて説明する。第 7 図は、燃料電池発電システムの概略構成図である。ただし、前述した第 1 の実施の形態の場合と同様な部分については、前述した第 1 の実施の形態の説明で用いた符号と同一の符号を用いることにより、重複する説明を省略する。

本実施の形態にかかる燃料電池発電システムは、第 1 の実施の形態にかかる燃料電池発電システム（第 1 図）において、酸素吸着剤 2 8 の設置場所を変更して、ヒータ 3 3 を省略したものである。

具体的には、酸化還元が繰り返し可能な酸素吸着剤 2 8 は、本実施の形態では、燃料改質装置 6 0 内において、燃料改質器 1 内の改質触媒層 7 の前流（上流）側、言い換えれば、燃料改質器 1 の燃料ガス 6 及び水 1 1 の導入口と改質触媒層 7 との間に設置され、改質触媒層 7 と連通する別の層に充填されている。

このような本実施の形態にかかる燃料電池発電システムの作動を停止する場合

には、以下のように操作する。

(1) 前述した第1の実施の形態の場合と同様に操作して水蒸気によるページを終えたら、水蒸気によるページのためにシステム内に残留した水分等の残留物質を不活性ガス40により除去する。そのために、弁30a及び弁32を開くと共にポンプ35を作動して、バーナ排ガス25の一部を燃料改質器1に流す。燃料改質器1内では、前段の酸素吸着剤28の層において、バーナ排ガス25中の酸素が吸着除去されて、不活性ガス40が生成する。

この不活性ガス40は、燃料改質器1内の改質触媒層7、CO変成触媒器2、PROX触媒器3及び燃料電池本体4のアノード18を流れ、弁39aを介してシステム排ガス路27に排出される。これにより、燃料改質器1内の改質触媒層7、CO変成触媒器2、PROX触媒器3及び燃料電池本体4に残留した水分等の残留物質が綺麗に除去される。

不活性ガス40の生成に際し、凝縮器34を作動させ、バーナ排ガス25を凝縮器34に通して冷却することで当該バーナ排ガス25中の水分を除去している。これにより、乾燥した不活性ガス40が得られる。なお、燃料電池本体4を加湿保管する場合には、不活性ガス40を燃料電池本体4内に流通させることなくバイパスさせてもよい。

(2) 不活性ガス40によるシステム内のページが終了したら、バーナ10を停止し、システムを自然冷却する。また、弁30a及び弁32を閉じ、凝縮器34及びポンプ35を停止する。

酸素を吸着した酸素吸着剤28は、酸素吸着機能が次第に飽和してしまう。このため、システム内の不活性ガス40による次回のページ時までに酸素吸着剤28を水素ガス通気気で還元して再生しておく。

本実施の形態では、前述した第1の実施の形態の場合と同様に、システムの次回の運転中、言い換えれば、次回の発電運転の際に（改質ガス23を発生させている発電運転開始前の状態も含む）、弁37aを開いて、使用後の改質ガス22又は未使用の改質ガス23を弁37a及び管路37bを介して酸素吸着剤28に

送給することにより、当該酸素吸着剤 28 を還元させる。

なお、酸素吸着剤 28 の再生に使用した後の上記改質ガス 22, 23 は、弁 3 2 を開いて改質触媒層 7 に戻すとよいが、適宜な経路によりバーナ 10 に供給することも可能である。

したがって、本実施の形態にかかる燃料電池発電システム及びその運転方法によれば、前述した第 1 の実施の形態の場合と同様な効果を得ることができるのはもちろんのこと、燃料改質装置 60 のバーナ 10 により酸素吸着剤 28 を還元温度にまで加熱することができるので、還元再生用の電気ヒータ（第 1 図の符号 3 3 参照）等が不要となり、ランニングコストの低減をさらに図ることができる。

なお、不活性ガス 40 中の水分を低下させるに際しては、凝縮器 34 やポンプ 35 等を用いる以外に、例えば、第 8 図に示すように、燃料改質器 1 と CO 变成触媒器 2 との間に水吸着剤 52 を設けて行うことも可能である。この水吸着剤 52 としては、例えば、シリカゲル、ゼオライト、モレキュラーシーブなどを適用することができる。

また、本実施の形態では、第 7 図に示したように、燃料改質器 1 内に改質触媒層 7 と酸素吸着剤 28 の層とを各々別に設けるようにしたが、例えば、酸素により劣化しない触媒を改質触媒層 7 に使用した場合には、改質触媒層 7 中に酸素吸着剤 28 を設ける、すなわち、第 9 図に示すように、燃料改質器 1 内に改質触媒と酸素吸着剤との混合層 54 を設けることも可能である。これにより、第 7 図に示したような燃料改質器 1 内の複層化を避けることができ、燃料改質器 1 の構造を簡略化することができる。

#### 〈第 6 の実施の形態：空気原料の不活性ガス〉

本発明にかかる燃料電池発電システム及びその運転方法の第 6 の実施の形態を第 10 図を用いて説明する。第 10 図は、燃料電池発電システムの概略構成図である。ただし、前述した第 1 の実施の形態の場合と同様な部分については、前述した第 1 の実施の形態の説明で用いた符号と同一の符号を用いることにより、重複する説明を省略する。

本実施の形態にかかる燃料電池発電システムは、第1の実施の形態にかかる燃料電池発電システム（第1図）において、弁30a、管路30bの接続位置を変更したものである。

具体的には、本実施の形態では、弁30a及び管路30bは、バーナ排ガス路29に接続せずに外部と連絡するようになっている。

つまり、前述した第1の実施の形態（第1図）では、不活性ガス40の原料（原ガス）としてバーナ排ガス25を使用するようにしたが、本実施の形態では、不活性ガス40の原料（原ガス）として外部の系外の空気を使用するようにしたのである。

よって、ページ時には、弁30a及び弁32を開き、凝縮器34及びポンプ35を作動することにより、外部からの空気が酸素吸着剤28内に取り込まれ、その中の酸素を酸素吸着剤28で吸着除去されることによって不活性ガス40となり、CO変成触媒器2、PROX触媒器4及び燃料電池本体4に順に送られる。

このような本実施の形態にかかる燃料電池発電システムの作動を停止する場合には、以下のように操作する。

（1）前述した第1の実施の形態の場合と同様に操作して水蒸気によるページを終えたら、水蒸気によるページのためにシステム内に残留した水分等の残留物質を不活性ガス40により除去する。そのために、バーナ10の作動を停止してシステムの自然冷却を開始すると共に、弁30a及び弁32を開き、凝縮器34及びポンプ35を作動することにより、外部から系外の空気を酸素吸着剤28内に取り込んで、その中の酸素を酸素吸着剤28で吸着除去することによって不活性ガス40を生成し、管路31及び弁32を介して当該不活性ガス40を燃料改質器1に流す。これにより、燃料改質器1が不活性ガス40でページされ、燃料改質器1に残留した水分等の残留物質が綺麗に除去される。

（2）上記不活性ガス40によるページが終了したら、弁30a及び弁32を閉じ、凝縮器34及びポンプ35を停止する。

したがって、本実施の形態にかかる燃料電池発電システム及びその運転方法に

よれば、前述した第1の実施の形態の場合と同様な効果を得ることができるのはもちろんのこと、さらに以下のような効果を得ることができる。

(1) バーナ排ガス25を使用せずに不活性ガス40を得ることができるようにしたので、燃料ガス6の消費量を減らすことができ、ランニングコストの低減を図ることができる。

なお、本実施の形態では、外部の空気を使用して不活性ガス40を生成するようにしたが、例えば、燃料電池本体4のカソード19から排出された排空気26を使用して不活性ガス40を生成することも可能である。

#### 〈他の実施の形態〉

前述した各実施の形態では、最初に水蒸気を用いて残留物質をシステム内から除去するようにしたが、水蒸気を用いずに、始めから不活性ガス40をシステム内にページするようにしても、何ら差し支えない。

また、前述した第1、3の実施の形態におけるアノード排ガス路36と管路37bとの接続点は、弁38の上流側又は下流側のいずれであってもよい。

また、前述した第1、2、4～6の各実施の形態において、前述した第3の実施の形態のように、水蒸気によるページ終了後、弁13を閉じてバーナ10に空気のみ通し、燃料改質器1を500°C以下まで冷却する、という処理を行うことも可能である。

また、前述した第2、4、5の各実施の形態において、前述した第6の実施の形態のように、原ガスとして、外部の系外の空気を使用して不活性ガス40を生成したり、燃料電池本体4のカソード19から排出された排空気26を使用して不活性ガス40を生成したりすることも可能である。

また、前述した第1～6の各実施の形態における各不活性ガス生成方法又は手段を適宜複数組み合わせて不活性ガスを生成させて、ページに用いることも可能である。

また、前述した第1～6の各実施の形態において、脱硫触媒を備えた脱硫触媒器を改質触媒器1の前流（上流）に設けることも可能である。この脱硫触媒とし

ては、ゼオライト等を適用することができる。このような脱硫触媒器は、一般的に常温で作動する。

第1の発明による燃料電池発電システムは、燃料改質装置と燃料電池本体とを備えた燃料電池発電システムにおいて、前記燃料改質装置の加熱用のバーナから排出されたバーナ排ガス、前記燃料電池本体のカソードから排出される排空気、系外からの空気のうちの少なくとも一種の原ガスを前記燃料改質装置内へ送給する原ガス送給手段と、前記原ガス中の酸素を吸着して当該原ガスから酸素を除去して不活性ガスを生成させる酸化還元可能な酸素吸着剤を具備する不活性ガス生成手段とを備えていることから、従来に比べて酸素が少ない（実質的にゼロの）不活性ガスを生成できるので、不活性ガスによるページでCO変成用のLTS触媒を劣化させることがない。また、酸素吸着剤は酸素吸着後、還元することにより何回も再使用可能である。更に、不活性ガスを生成しながらページを行うことができる。その結果、可燃性ガスや水分等の残留物質や酸素を燃料改質装置内に残留させることなく確実に除去することが低コストで簡単かつコンパクトに行うことができる。

第2の発明による燃料電池発電システムは、第1の発明において酸素を吸着した前記酸素吸着剤を還元する吸着剤還元手段を備えているので、酸素吸着剤を何回も再使用することができる。

第3の発明による燃料電池発電システムは、第1又は第2の発明において、前記酸素吸着剤が、前記原ガス送給手段、前記燃料改質装置に設けられている改質触媒層とCO変成触媒層との間、前記燃料改質装置内の改質触媒層の上流側、前記燃料改質装置に設けられている改質触媒層中、のうちの少なくとも一箇所に配設されていることから、原ガス送給手段に設置すれば、不活性ガス生成手段の設置場所が自由となり、燃料改質装置内の改質触媒層とCO変成触媒層との間に設置すれば、酸素吸着剤を加熱する格別の手段が不要となり、燃料改質装置内の改質触媒層の上流に設置すれば、酸素により劣化する触媒であっても、改質触媒として使用できると共に、酸素吸着剤を加熱する格別の手段が不要となり、燃料改

質装置内の改質触媒層中に混合すれば、酸素吸着剤を加熱する格別の手段が不要となる。

第4の発明による燃料電池発電システムは、第1から第3の発明のいずれかにおいて、前記酸素吸収剤が、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn) のうちの少なくとも一種からなるので、酸素を確実に吸着することができる。

第5の発明による燃料電池発電システムは、燃料改質装置と燃料電池本体とを備えた燃料電池発電システムにおいて、前記燃料改質装置の加熱用のバーナから排出されたバーナ排ガス、前記燃料電池本体のカソードから排出される排空気、系外からの空気のうちの少なくとも一種の原ガスを前記燃料改質装置内へ送給する原ガス送給手段と、前記原ガス中の酸素を吸収して当該原ガスから酸素を除去して不活性ガスを生成させる酸素吸収液を具備する不活性ガス生成手段とを備えていることから、従来に比べて酸素が少ない（実質的にゼロの）不活性ガスを生成できるので、不活性ガスによるページでCO変成用のLTS触媒を劣化させることができない。また、不活性ガスを生成しながらページを行うことができる。その結果、可燃性ガスや水分等の残留物質や酸素を燃料改質装置内に残留させることなく確実に除去することが低コストで簡単かつコンパクトに行うことができる。

第6の発明による燃料電池発電システムは、第5の発明において、前記酸素吸収液が、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液であるので、酸素を確実に吸収することができる。

第7の発明による燃料電池発電システムは、燃料改質装置と燃料電池本体とを備えた燃料電池発電システムにおいて、前記燃料電池本体のアノードから排出されるアノード排ガス、前記燃料改質装置で改質された改質ガスのうちの少なくとも一種の原ガスを送給されて当該原ガス中の二酸化炭素を吸収するアミン水溶液を具備する二酸化炭素回収手段と、前記二酸化炭素回収手段の前記アミン水溶液を加熱することにより当該アミン水溶液から二酸化炭素を離脱させて前記燃料改質装置内へ送給する二酸化炭素送給手段とを具備する不活性ガス生成手段を備えていることから、従来に比べて酸素がゼロの不活性ガス（二酸化炭素）を生成で

きる。アミン水溶液による二酸化炭素の吸収及び放散は半永久的な耐久性を持つ。更に、不活性ガスを生成しながらパージを行うことができる。その結果、可燃性ガスや水分等の残留物質や酸素を燃料改質装置内に残留させることなく確実に除去することができる低成本で簡単かつコンパクトに行うことができる。

第8の発明による燃料電池発電システムは、第7の発明において、前記二酸化炭素回収手段で二酸化炭素を回収された前記原ガスを前記燃料改質装置の前記バーナに供給する原ガス再利用手段を備えているので、上記原ガスをバーナ用の燃料に再利用することができる。

第9の発明による燃料電池発電システムは、第7又は第8の発明において、前記燃料改質装置内へ送給される前記二酸化炭素から水分を回収する水分回収手段と、前記水分回収手段で回収された前記水分を前記二酸化炭素回収手段の前記アミン水溶液に戻す水分再利用手段とを備えていることから、アミン水溶液に外部から水分を補給する必要がなくなる。

第10の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第1から第4の発明のいずれかの燃料電池発電システムの運転方法であって、発電運転停止の際に、前記不活性ガス生成手段で不活性ガスを生成して、当該不活性ガスで前記燃料改質装置内に残留する残留物質を除去して不活性ガスパージすることから、従来に比べて酸素が少ない（実質的にゼロの）不活性ガスを生成できるので、不活性ガスによるパージでCO変成用のLTS触媒を劣化させることができない。また、不活性ガスを生成しながらパージを行うことができる。さらに、酸素吸着剤は酸素吸着後、還元することにより何回も再使用可能である。その結果、可燃性ガスや水分等の残留物質や酸素を燃料改質装置内に残留させることなく確実に除去することができる低成本で簡単かつコンパクトに行うことができる。

第11の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第10の発明において、前記燃料改質装置で改質された改質ガス又は前記燃料電池本体のアノードから排出されたアノード排ガスにより、前記不活性ガス生成手段の前記酸素吸着剤を還元して再生処理するので、特別な還元剤が不要である。

第12の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第11の発明において、発電運転の際に前記再生処理を行うので、効率よく再生処理を行うことができる。

第13の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第5又は第6の発明の燃料電池発電システムの運転方法であって、発電運転停止の際に、前記不活性ガス生成手段で不活性ガスを生成して、当該不活性ガスで前記燃料改質装置内に残留する残留物質を除去して不活性ガスバージすることから、従来に比べて酸素が少ない（実質的にゼロ）の不活性ガスを生成できるので、不活性ガスによるバージでCO変成用のLTS触媒を劣化させることがない。また、不活性ガスを生成しながらバージを行うことができる。その結果、可燃性ガスや水分等の残留物質や酸素を燃料改質装置内に残留させることなく確実に除去することが低成本で簡単かつコンパクトに行うことができる。

第14の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第7から第9の発明のいずれかの燃料電池発電システムの運転方法であって、発電運転中に、前記不活性ガス生成手段の前記二酸化炭素回収手段により前記原ガス中の二酸化炭素を回収し、発電運転停止の際に、前記不活性ガス生成手段の前記二酸化炭素送給手段を作動させて、前記アミン水溶液から不活性ガスを発生させることにより、前記燃料改質装置内に残留する残留物質を除去して不活性ガスバージすることから、従来に比べて酸素がゼロの不活性ガス（二酸化炭素）を生成できる。アミン水溶液による二酸化炭素の吸収及び放散は半永久的な耐久性を持つ。その結果、可燃性ガスや水分等の残留物質や酸素を燃料改質装置内に残留させることなく確実に除去することが低成本で簡単かつコンパクトに行うことができる。

第15の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第14の発明において、発電運転中に、前記二酸化炭素回収手段で二酸化炭素を回収された前記原ガスを前記燃料改質装置の前記バーナに供給するので、上記原ガスをバーナ用の燃料に再利用することができる。

第16の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第14又は第15の

発明において、発電運転停止の際に、前記二酸化炭素送給手段により前記燃料改質装置内へ送給される前記二酸化炭素から水分を回収して、当該水分を前記二酸化炭素回収手段の前記アミン水溶液に戻すので、アミン水溶液に外部から水分を補給する必要がなくなる。

第17の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第10から第16の発明のいずれかにおいて、前記不活性ガスで前記燃料改質装置内をパージする前に、当該燃料改質装置内の残留物質を水蒸気で除去するので、不活性ガスが少量で済むと共に、酸素吸着剤、酸素吸収液、アミン水溶液も僅かで済ますことができる。

第18の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第17の発明において、前記燃料改質装置内の残留物を水蒸気で除去した後に、当該燃料改質装置の前記バーナに空気のみを流して当該燃料改質装置を冷却してから、当該燃料改質装置内を不活性ガスでパージするので、不活性ガスがさらに少量で済むと共に、酸素吸着剤、酸素吸収液、アミン水溶液もさらに僅かで済ますことができる。

第19の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第17又は第18の発明において、前記燃料改質装置内の残留物を除去する水蒸気が、当該燃料改質装置内の酸化を防止するのに必要十分な量の燃料ガスを混入されたものであるので、当該燃料改質装置内の酸化防止を低コストで簡単に行うことができる。

第20の発明による燃料電池発電システムの運転方法は、第10から第19の発明のいずれかにおいて、発電運転の開始に際して、前記燃料改質装置の前記バーナのみを作動させて当該燃料改質装置を加熱昇温させ、当該燃料改質装置の昇温途中で、当該燃料改質装置内の酸化を防止するのに必要十分な量の燃料ガスを混入させた水蒸気を当該燃料改質装置に送給し、当該燃料改質装置の昇温完了後、前記燃料電池本体の作動に応じた必要量で当該燃料ガスを供給して、発電運転を開始するので、燃料改質装置の昇温が早く、また、燃料改質装置内の水蒸気による酸化を低コストで簡単に防止することができる。

### 産業上の利用の可能性

本発明によれば、可燃性ガスや水分等の残留物質や酸素等を燃料改質装置の内部に残留させることなく確実に除去することが低成本でコンパクトに行うこと が可能な燃料電池発電システム及びその運転方法を提供することができ、産業上、極めて有益な結果をもたらすことができる。

## 請求の範囲

1. 燃料改質装置と燃料電池本体とを備えた燃料電池発電システムにおいて、前記燃料改質装置の加熱用のバーナから排出されたバーナ排ガス、前記燃料電池本体のカソードから排出される排空気、系外からの空気のうちの少なくとも一種の原ガスを前記燃料改質装置内へ送給する原ガス送給手段と、前記原ガス中の酸素を吸着して当該原ガスから酸素を除去して不活性ガスを生成させる酸化還元可能な酸素吸着剤を具備する不活性ガス生成手段とを備えていることを特徴とする燃料電池発電システム。
2. 請求の範囲 1において、酸素を吸着した前記酸素吸着剤を還元する吸着剤還元手段を備えていることを特徴とする燃料電池発電システム。
3. 請求の範囲 1 又は請求の範囲 2において、前記酸素吸着剤が、前記原ガス送給手段、前記燃料改質装置に設けられている改質触媒層と CO 变成触媒層との間、前記燃料改質装置内の改質触媒層の上流側、前記燃料改質装置に設けられている改質触媒層中、のうちの少なくとも一箇所に配設されていることを特徴とする燃料電池発電システム。
4. 請求の範囲 1 から請求の範囲 3 のいずれかにおいて、前記酸素吸収剤が、クロム (Cr) 、マンガン (Mn) 、鉄 (Fe) 、コバルト (Co) 、ニッケル (Ni) 、銅 (Cu) 、亜鉛 (Zn) のうちの少なくとも一種からなることを特徴とする燃料電池発電システム。

5. 燃料改質装置と燃料電池本体とを備えた燃料電池発電システムにおいて、前記燃料改質装置の加熱用のバーナから排出されたバーナ排ガス、前記燃料電池本体のカソードから排出される排空気、系外からの空気のうちの少なくとも一種の原ガスを前記燃料改質装置内へ送給する原ガス送給手段と、前記原ガス中の酸素を吸収して当該原ガスから酸素を除去して不活性ガスを生成させる酸素吸収液を具備する不活性ガス生成手段とを備えていることを特徴とする燃料電池発電システム。

6. 請求の範囲 5において、前記酸素吸収液が、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液であることを特徴とする燃料電池発電システム。

7. 燃料改質装置と燃料電池本体とを備えた燃料電池発電システムにおいて、前記燃料電池本体のアノードから排出されるアノード排ガス、前記燃料改質装置で改質された改質ガスのうちの少なくとも一種の原ガスを送給されて当該原ガス中の二酸化炭素を吸収するアミン水溶液を具備する二酸化炭素回収手段と、前記二酸化炭素回収手段の前記アミン水溶液を加熱することにより当該アミン水溶液から二酸化炭素を離脱させて前記燃料改質装置内へ送給する二酸化炭素送給手段とを具備する不活性ガス生成手段を備えていることを特徴とする燃料電池発電システム。

8. 請求の範囲 7において、前記二酸化炭素回収手段で二酸化炭素を回収された前記原ガスを前記燃料改質装置の前記バーナに供給する原ガス再利用手段を備えていることを特徴とする燃料電池発電システム。

9. 請求の範囲 7 又は請求の範囲 8 において、

前記燃料改質装置内へ送給される前記二酸化炭素から水分を回収する水分回収手段と、

前記水分回収手段で回収された前記水分を前記二酸化炭素回収手段の前記アミン水溶液に戻す水分再利用手段と

を備えていることを特徴とする燃料電池発電システム。

10. 請求の範囲 1 から請求の範囲 4 のいずれかの燃料電池発電システムの運転方法であって、

発電運転停止の際に、前記不活性ガス生成手段で不活性ガスを生成して、当該不活性ガスで前記燃料改質装置内に残留する残留物質を除去して不活性ガスパージする

ことを特徴とする燃料電池発電システムの運転方法。

11. 請求の範囲 10 において、

前記燃料改質装置で改質された改質ガス又は前記燃料電池本体のアノードから排出されたアノード排ガスにより、前記不活性ガス生成手段の前記酸素吸着剤を還元して再生処理する

ことを特徴とする燃料電池発電システムの運転方法。

12. 請求の範囲 11 において、

発電運転の際に前記再生処理を行う

ことを特徴とする燃料電池発電システムの運転方法。

13. 請求の範囲 5 又は請求の範囲 6 の燃料電池発電システムの運転方法であって、

発電運転停止の際に、前記不活性ガス生成手段で不活性ガスを生成して、当該

不活性ガスで前記燃料改質装置内に残留する残留物質を除去して不活性ガスページする

ことを特徴とする燃料電池発電システムの運転方法。

1 4. 請求の範囲 7 から請求の範囲 9 のいずれかの燃料電池発電システムの運転方法であって、

発電運転中に、前記不活性ガス生成手段の前記二酸化炭素回収手段により前記原ガス中の二酸化炭素を回収し、

発電運転停止の際に、前記不活性ガス生成手段の前記二酸化炭素送給手段を作動させて、前記アミン水溶液から不活性ガスを発生させることにより、前記燃料改質装置内に残留する残留物質を除去して不活性ガスページする

ことを特徴とする燃料電池発電システムの運転方法。

1 5. 請求の範囲 1 4 において、

発電運転中に、前記二酸化炭素回収手段で二酸化炭素を回収された前記原ガスを前記燃料改質装置の前記バーナに供給する

ことを特徴とする燃料電池発電システムの運転方法。

1 6. 請求の範囲 1 4 又は請求の範囲 1 5 において、

発電運転停止の際に、前記二酸化炭素送給手段により前記燃料改質装置内へ送給される前記二酸化炭素から水分を回収して、当該水分を前記二酸化炭素回収手段の前記アミン水溶液に戻す

ことを特徴とする燃料電池発電システムの運転方法。

1 7. 請求の範囲 1 0 から請求の範囲 1 6 のいずれかにおいて、

前記不活性ガスで前記燃料改質装置内をページする前に、当該燃料改質装置内の残留物質を水蒸気で除去する

ことを特徴とする燃料電池発電システムの運転方法。

18. 請求の範囲17において、

前記燃料改質装置内の残留物を水蒸気で除去した後に、当該燃料改質装置の前記バーナに空気のみを流して当該燃料改質装置を冷却してから、当該燃料改質装置内を不活性ガスでバージする

ことを特徴とする燃料電池発電システムの運転方法。

19. 請求の範囲17又は請求の範囲18において、

前記燃料改質装置内の残留物を除去する水蒸気が、当該燃料改質装置内の酸化を防止するのに必要十分な量の燃料ガスを混入されたものである

ことを特徴とする燃料電池発電システムの運転方法。

20. 請求の範囲10から請求の範囲19のいずれかにおいて、

発電運転の開始に際して、前記燃料改質装置の前記バーナのみを作動させて当該燃料改質装置を加熱昇温させ、当該燃料改質装置の昇温途中で、当該燃料改質装置内の酸化を防止するのに必要十分な量の燃料ガスを混入させた水蒸気を当該燃料改質装置に送給し、当該燃料改質装置の昇温完了後、前記燃料電池本体の作動に応じた必要量で当該燃料ガスを供給して、発電運転を開始する

ことを特徴とする燃料電池発電システムの運転方法。

許協力条約に基づいて公開された国際出願

509, 741

18 OCT 2004

(19) 世界知的所有權機關  
國際事務局



(43) 国際公開日  
2003年11月13日 (13.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 03/094273 A1**

(51) 国際特許分類: H01M 8/04, 8/06, B01D 53/14  
 (21) 国際出願番号: PCT/JP03/05353  
 (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 25 日 (25.04.2003)  
 (25) 国際出願の言語: 日本語  
 (26) 国際公開の言語: 日本語  
 (30) 優先権データ:  
     特願2002-130315 2002 年 5 月 2 日 (02.05.2002) JP  
     特願2002-198615 2002 年 7 月 8 日 (08.07.2002) JP  
 (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都港区港南二丁目16番5号 Tokyo (JP).  
 (72) 発明者: および  
 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大本 節男 (OMOTO, Setsuo) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 石橋 直彦 (ISHIBASHI, Naohiko) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 藤川 圭司 (FUJIKAWA, Keiji) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 吉田 博久 (YOSHIDA, Hirohisa) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研

LTD.) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都港区港南二丁目16番5号 Tokyo (JP).

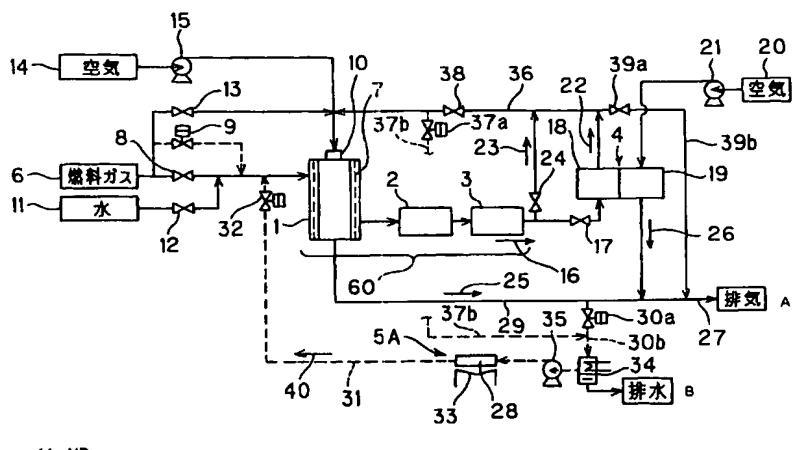
(72) 発明者; および

発明者/出願人(米国についてのみ): 大本 節男(OMOTO, Setsuo) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 石橋 直彦 (ISHIBASHI, Naohiko) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 藤川 圭司 (FUJIKAWA, Keiji) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 吉田 博久 (YOSHIDA, Hirohisa) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研

/有葉綱/

**(54) Title: FUEL CELL POWER GENERATION SYSTEM AND METHOD FOR OPERATING THE SAME**

(54) 発明の名称: 燃料電池発電システム及びその運転方法



14...AIR  
6...FUEL GAS  
11...WATER  
20...AIR  
A...EXHAUST GAS  
B...DISCHARGE WATER

WO 03/094273 A1

**(57) Abstract:** A fuel cell power generation system comprises a fuel-reforming device (60) and a fuel cell main body (4). The system further comprises valves (30a, 32), pipe passages (30b, 31), a condenser (34), a pump (35), for sending burner exhaust gas (25) (raw gas) exhausted from a heating burner (10) of the fuel-reforming device (60) into the fuel-reforming device (60) and comprises an inert gas-producing device (5A) installed in the pipe passages (30b, 31) and provided with an oxygen absorbing agent (28) having oxidizing/reducing capability. The oxygen absorbing agent (28) absorbs oxygen in the burner exhaust gas (25) and removes the oxygen from the burner exhaust gas (25) so that an inert gas (40) is produced. Residual substances in the fuel-reforming device (60) can be removed fully and reliably at low costs with a structure that is simple and compact.

(57) 要約: 燃料改質装置(60)と燃料電池本体(4)とを備えた燃料電池発電システムにおいて、燃料改質装置(60)の加熱用のバーナ(10)から排出されたバーナ排ガス(25)(原ガス)を燃料改質装置(60)内へ送給する弁(30a, 32)、管路(30b, 31)、凝縮器(34)、ポンプ(35)等と、管路(

〔統葉有〕



究所内 Hiroshima (JP). 近藤 正實 (KONDO,Masami) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県 広島市西区 観音新町四丁目 6番 22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 野島 繁 (NOJIMA,Shigeru) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県 広島市西区 観音新町四丁目 6番 22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 安武 聰信 (YASUTAKE,Toshinobu) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県 広島市西区 観音新町四丁目 6番 22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 渡邊 悟 (WATANABE,Satoru) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県 広島市西区 観音新町四丁目 6番 22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 米村 将直 (YONEMURA,Masanao) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県 広島市西区 観音新町四丁目 6番 22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 光石 俊郎, 外(MITSUISHI,Toshiro et al.); 〒107-0052 東京都 港区 赤坂一丁目 9番 15号 日本短波放送会館 光石法律特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CA, CN, JP, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

30b, 31) に配設されてバーナ排ガス (25) 中の酸素を吸着して当該バーナ排ガス (25) から酸素を除去して不活性ガス (40) を生成させる酸化還元可能な酸素吸着剤 (28) を具備する不活性ガス生成装置 (5A) とを備えることにより、燃料改質装置 (60) 内に残留物質を残さずに確実に除去することが低成本で簡単かつコンパクトにできるようにした。